

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-337874

(43)公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 16/26			C 23 C 16/26	
A 47 J 37/06	3 1 1		A 47 J 37/06	3 1 1
C 23 C 16/56			C 23 C 16/56	
F 28 F 13/18			F 28 F 13/18	A
19/02	5 0 1		19/02	5 0 1 Z
			審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 15 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-146046

(22)出願日 平成7年(1995)6月13日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 小寺 宏一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 田中 博由

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 内田 正雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

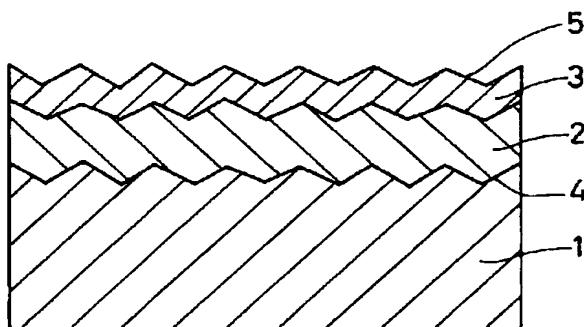
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基材表面被覆層及びその形成方法並びに熱交換器用フィン及びその製造方法。

(57)【要約】

【目的】 優れた撥水性能が長期間維持される撥水性(耐久性)と、高機械的強度とを有する基材表面被覆層を提供する。

【構成】 表面4に微小な凹凸を有する基板1の前記表面4にDLC層2を形成し、このDLC層2の表面にフッ素を含有するプラズマを照射して、その最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が0.55以上であるフッ素含有カーボン層3を形成する



1 基板

2 DLC層

3 C-F結合を有するフッ素含有カーボン層

4 基板表面

5 フッ素含有カーボン層の最表面

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材表面に形成されたダイヤモンド状カーボン層と、前記ダイヤモンド状カーボン層上に形成されたその最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比 (F/C 値) が 0.55 以上である、C-F 結合を有するフッ素含有カーボン層とからなる基材表面被覆層。

【請求項 2】 前記フッ素含有カーボン層の前記最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比 (F/C 値) が 0.9 以下である請求項 1 に記載の基材表面被覆層。

【請求項 3】 前記フッ素含有カーボン層は、その前記ダイヤモンド状カーボン層との界面からその前記最表面に向かってフッ素原子数とカーボン原子数の比 (F/C 値) が順次を増加したものである請求項 1 に記載の基材表面被覆層。

【請求項 4】 前記基材表面は微小な凹凸を有するものであり、前記フッ素含有カーボン層の前記最表面にはこの基材表面の微小な凹凸に対応した微小な凹凸が形成されている請求項 1 に記載の基材表面被覆層。

【請求項 5】 前記基材はステンレス、アルミニウム、チタン、ニッケル及び銅から選ばれる少なくとも 1 つを主成分として構成された金属製基板である請求項 1 に記載の基材表面被覆層。

【請求項 6】 前記ダイヤモンド状カーボン層の厚みが 1.00 ~ 5.00 nm の範囲にあり、前記フッ素含有カーボン層の厚みが 5 ~ 20 nm の範囲にある請求項 1 に記載の基材表面被覆層。

【請求項 7】 炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、基材表面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記基材にその電圧値が -150 V ~ -60 V の範囲にある RF バイアス電圧を印加し、この状態で、フッ素含有ガスのプラズマを前記ダイヤモンド状カーボン層の表面に照射して、前記ダイヤモンド状カーボン層の上層部を、C-F 結合を有する、フッ素含有カーボン層に改質する基材表面被覆層の形成方法。

【請求項 8】 前記炭化水素系ガスのプラズマを、前記基材が配置され、前記基材表面への前記ダイヤモンド状カーボン層の形成が行われる反応チャンバ内に、前記炭化水素系ガスと、プラズマ発生室内にて発生させた不活性元素ガスのプラズマとを導入することにより発生させる請求項 7 に記載の基材表面被覆層の形成方法。

【請求項 9】 炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、基材表面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記基材にその電圧値が -240 V ~ -60 V の範囲にある RF バイアス電圧を印加し、この状態で、炭化水素系ガスのプラズマ及びフッ素含有ガスのプラズマを原料にして、前記ダイヤモンド状カーボン層上に、C-F 結合を有する、フッ素含有カーボン層を堆積形成する基材表面被覆層の形成方法。

【請求項 10】 減圧状態に維持された反応チャンバ内

で、前記ダイヤモンド状カーボン層及びフッ素含有カーボン層の形成を連続的に行う請求項 9 に記載の基材表面被覆層の形成方法。

【請求項 11】 反応チャンバ内における炭化水素系ガスとフッ素含有ガスの分圧比率 (フッ素含有ガスの分圧 / 炭化水素系ガスの分圧) を順次増加させて前記フッ素含有カーボン層の形成を行う請求項 9 に記載の基材表面被覆層の形成方法。

【請求項 12】 前記フッ素含有カーボン層の形成終了時は前記反応チャンバ内をフッ素含有ガスのみとする請求項 11 に記載の基材表面被覆層の形成方法。

【請求項 13】 前記基材表面が微小な凹凸を有するものである請求項 7 または 9 に記載の基材表面被覆層の形成方法。

【請求項 14】 その内部に冷媒が流れる伝熱管が、各々が複数の貫通穴を有する複数の金属薄板の互いに対応する位置にある貫通穴に挿入され、前記複数の金属薄板の隣接する 2 つの金属薄板間に空気が流動するための隙間が形成されてなる熱交換器用フィンにおいて、前記金属薄板第 1 及び第 2 の主面にダイヤモンド状カーボン層が形成され、このダイヤモンド状カーボン層上にその最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比 (F/C 値) が 0.55 以上である、C-F 結合を有するフッ素含有カーボン層が形成されていることを特徴とする熱交換器用フィン。

【請求項 15】 前記フッ素含有カーボン層の前記最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比 (F/C 値) が 0.9 以下である請求項 14 に記載の熱交換器用フィン。

【請求項 16】 前記フッ素含有カーボン層は、その前記ダイヤモンド状カーボン層との界面からその前記最表面に向かってフッ素原子数とカーボン原子数の比 (F/C 値) が順次増加したものである請求項 14 に記載の熱交換器用フィン。

【請求項 17】 前記金属薄板の第 1 及び第 2 の主面は微小な凹凸を有するものであり、前記フッ素含有カーボン層の前記最表面にはこの金属薄板の第 1 及び第 2 の主面の微小な凹凸に対応した微小な凹凸が形成されている請求項 14 に記載の熱交換器用フィン。

【請求項 18】 請求項 14 に記載の熱交換器用フィンを製造する方法であって、反応チャンバ内に前記金属薄板を配置し、前記金属薄板の第 1 及び第 2 の主面に前記炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、ダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記金属薄板基材にその電圧値が -150 V ~ -60 V の範囲にある RF バイアス電圧を印加し、この状態で、フッ素含有ガスのプラズマを前記ダイヤモンド状カーボン層の表面に照射して、前記ダイヤモンド状カーボン層の上層部を、C-F 結合を有する、フッ素含有カーボン層に改質する工程を含むことを特徴とする熱交換器用フィンの製造方法。

【請求項19】 請求項14に記載の熱交換器用フィンを製造する方法であって、反応チャンバ内に前記金属薄板を配置し、炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、前記金属薄板の第1及び第2の主面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記金属薄板にその電圧値が-240V～-60Vの範囲にあるRFバイアス電圧を印加し、この状態で、炭化水素系ガスのプラズマ及びフッ素含有ガスのプラズマを原料にして、前記ダイヤモンド状カーボン層上に、C-F結合を有する、フッ素含有カーボン層を堆積形成する工程を含むことを特徴とする熱交換器用フィンの製造方法。

【請求項20】 前記反応チャンバ内における炭化水素系ガスとフッ素含有ガスの分圧比率(フッ素含有ガスの分圧/炭化水素系ガスの分圧)を順次増加させて前記フッ素含有カーボン層の形成を行う請求項19に記載の熱交換器用フィンの製造方法。

【請求項21】 前記フッ素含有カーボン層の形成終了時は前記反応チャンバ内をフッ素含有ガスのみとする請求項20に記載の表面被覆層の形成方法。

【請求項22】 その表面に微小な凹凸が形成された金型により前記金属薄板をプレス加工して、前記金属薄板の第1及び第2の主面に微小な凹凸を転写形成した後、前記ダイヤモンド状カーボン層及びフッ素含有カーボン層の形成を行う請求項19または20に記載の熱交換器用フィンの製造方法。

【請求項23】 前記金型は前記プレス加工時に前記金属薄板に貫通穴を形成するための打ち抜き加工部を有するものである請求項22に記載の熱交換器用フィンの製造方法。

【請求項24】 相対向する第1及び第2の側壁にその内部にプラズマを導入するための第1の開口部及び第2の開口部がそれぞれ形成された反応チャンバ内の中間部に前記金属薄板を配置し、前記第1の開口部及び第2の開口部から導入される前記炭化水素系ガスのプラズマ及びフッ素含有ガスのプラズマを原料にして、前記金属薄板の第1及び第2の主面に同時に前記ダイヤモンド状カーボン層及びフッ素含有カーボン層を形成する請求項19または20に記載の熱交換器用フィンの製造方法。

【請求項25】 前記基材が加熱調理用器具のその表面にて調理が行われる金属製加熱板である請求項1～6のいずれかに記載の基材表面被覆層。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は優れた撥水性能及び耐久性を有する基材表面被覆層及びその形成方法、並びに、熱交換器用フィン及びその製造方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】フライパンやホットプレートを始めとする調理器具の表面に撥水処理が成されると、水や油がは

じかれ、よごれが落ちやすくなる。また、化学プラントに膨大に使用されるパイプ類の内面に撥水性機能が付加されると、パイプの中を流れる流体の抵抗や無駄が少くなり、コストの低減が図られ、効率の大幅な向上が望まれる。

【0003】また、エアコンや冷蔵庫に用いられる熱交換器のフィンも撥水処理が望まれるよい例である。すなわち、外部の熱を奪い、冷媒ガスを温める機能を持つフィンには露が着きやすい。そして、この露が霜が変わり、着霜すると、霜が空気の流れを遮断し、熱交換が円滑にできなくなり、冷暖房の能力は急激に落ち込む。従って、かかる着霜を防止するために、熱交換器のフィンの表面にも撥水処理が施されている。このように、基材表面に撥水処理を施す、即ち、基材表面を撥水性表面とすることに対するニーズには大きなものがある。

【0004】従来、表面を撥水性に処理する方法として、テフロン処理(デュポン商品名)がよく知られている。ポリテトラフルオロエチレンを含む溶液を物体の表面に塗布して約350℃で熱処理して表面をコーティングする方法であり、その優れた撥水性や潤滑性によりフライパンの内面のコーティング等に広く応用されている。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】テフロン処理をフライパンの内面やホットプレートの加熱板のコーティングに適用する場合、得られるコーティング層(被覆層)はその強度が弱いため、金属製のヘラやシャクシを用いた調理にこれを使用することができない。つまり、強い接触や摩擦により傷ついたり剥離したりするため、木製あるいはプラスチック製のヘラやシャクシしか用いることができない。また、コーティング層(被覆層)の形成に当たり、高温処理が必要なため、適用できる基材の構成材料が大きく制限されるという課題もある。

【0006】また、熱交換器用のフィンは板厚が0.1mm程度のアルミ薄板で構成されている。このため、変形、変質しやすく、前記テフロン処理のための高温プロセスを経ると、変形、変質が顕著となる。したがって、フィンの撥水処理のため、前述の高温処理の必要なテフロン処理(加工)を適用することは困難である。また、たとえ、テフロン処理を行えたとしても、テフロン層は熱伝導率が低いため、フィン本来の熱伝達機能が損なわれてしまう課題もある。

【0007】そこで最近、より低温で処理ができる方式としてカーボン層をフッ素プラズマ処理する方法が報告され、その改質表面の評価がよく行われている。しかしながら、フッ素プラズマ処理により改質されたカーボン層表面は、フッ素のカーボン層表面への進入が強固でないため、撥水性能に経時的な変化がみられ、耐久性に問題がある。さらに、強度も足りないため強い摩擦により表面の撥水性能が損なわれてしまう課題もある。

【0008】このように従来の基材表面の撥水化処理で

は、基材表面を機械的強度と撥水性能の両者が優れたものとなるように改質する、即ち、基材表面に機械的強度と撥水性能の両者が優れた被覆層を形成することは困難であり、また、その際の処理温度も高温であるため、基材の構成材料が大きく制限されてしまうという問題点を有している。

【0009】本発明は上記のような従来の問題点を解消するためになされたものであり、優れた撥水性能が長期間維持される撥水性（耐久性）と、高機械的強度とを有する基材表面被覆層及びその形成方法を提供することを目的とする。

【0010】更に本発明の他の目的は、優れた撥水性能が長期間維持される撥水性（耐久性）と、高機械的強度とを有し、しかもこの高機械的強度が長期間維持される基材表面被覆層及びその形成方法を提供することを目的とする。

【0011】更に本発明の他の目的は、長期間熱交換が円滑に行われ、冷却及び昇温能力が急激に落ち込むことのない熱交換器用フィルタ及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる基材表面被覆層は、基材表面に形成されたダイヤモンド状カーボン層と、前記ダイヤモンド状カーボン層上に形成されたその最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比（F／C値）が0.55以上である、C—F結合を有するフッ素含有カーボン層とからなるものである。

【0013】また前記構成においては、前記フッ素含有カーボン層の前記最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比（F／C値）が0.9以下であることが好ましい。

【0014】また前記構成においては、前記フッ素含有カーボン層は、その前記ダイヤモンド状カーボン層との界面からその前記最表面に向かってフッ素原子数とカーボン原子数の比（F／C値）が順次増加したものであることが好ましい。

【0015】また前記構成においては、前記基材表面は微小な凹凸を有するものであり、前記フッ素含有カーボン層の前記最表面にはこの基材表面の微小な凹凸に対応した微小な凹凸が形成されていることが好ましい。

【0016】また前記構成においては、前記基材がステンレス、アルミニウム、チタン、ニッケル及び銅から選ばれる少なくとも1つを主成分として構成された金属製基板であることが好ましい。

【0017】また前記構成においては前記ダイヤモンド状カーボン層の厚みが100～5000nmの範囲にあり、前記フッ素含有カーボン層の厚みが5～200nmの範囲にあることが好ましい。

【0018】次に、本発明にかかる基材表面被覆層の形成方法は、炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、基

材表面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記基材にその電圧値が-150V～-60Vの範囲にあるRFバイアス電圧を印加し、この状態で、フッ素含有ガスのプラズマを前記ダイヤモンド状カーボン層の表面に照射して、前記ダイヤモンド状カーボン層の上層部をC—F結合を有するフッ素含有カーボン層に改質するものである。

【0019】また前記構成においては、前記炭化水素系ガスのプラズマを、前記基材が配置され、前記基材表面への前記ダイヤモンド状カーボン層の形成が行われる反応チャンバ内に、前記炭化水素系ガスと、プラズマ発生室内にて発生させた不活性元素ガスのプラズマとを導入することにより発生させることが好ましい。

【0020】更に、本発明にかかる基材表面被覆層の形成方法は、炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、基材表面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記基材にその電圧値が-240V～-60Vの範囲にあるRFバイアス電圧を印加し、この状態で、炭化水素系ガスのプラズマ及びフッ素含有ガスのプラズマを原料にして、前記ダイヤモンド状カーボン層上に、C—F結合を有するフッ素含有カーボン層を堆積形成するものである。

【0021】また前記構成においては、減圧状態に維持された反応チャンバ内で、前記ダイヤモンド状カーボン層及びフッ素含有カーボン層の形成を連続的に行うことが好ましい。

【0022】また前記構成においては、反応チャンバ内における炭化水素系ガスとフッ素含有ガスの分圧比率（フッ素含有ガスの分圧／炭化水素系ガスの分圧）を順次増加させて前記フッ素含有カーボン層の形成を行うことが好ましい。

【0023】また前記構成においては、前記フッ素含有カーボン層の形成終了時は前記反応チャンバ内をフッ素含有ガスのみとすることが好ましい。また前記構成においては、前記基材表面が微小な凹凸を有するものであることが好ましい。

【0024】次に、本発明にかかる熱交換器用フィンは、その内部に冷媒が流れる伝熱管が、各々が複数の貫通穴を有する複数の金属薄板の互いに対応する位置にある貫通穴に挿入され、前記複数の金属薄板の隣接する2つの金属薄板間に空気が流動するための隙間が形成されてなる熱交換器用フィンにおいて、前記金属薄板第1及び第2の主面にダイヤモンド状カーボン層が形成され、このダイヤモンド状カーボン層上にその最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比（F／C値）が0.55以上である、C—F結合を有するフッ素含有カーボン層が形成されていることを特徴とする。

【0025】また前記構成においては、前記フッ素含有カーボン層の前記最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比（F／C値）が0.9以下であることが好ま

しい。

【0026】また前記構成においては、前記フッ素含有カーボン層は、その前記ダイヤモンド状カーボン層との界面からその前記最表面に向かってフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が順次増加したものであることが好ましい。

【0027】また前記構成においては、前記金属薄板の第1及び第2の主面は微小な凹凸を有するものであり、前記フッ素含有カーボン層の前記最表面にはこの金属薄板の第1及び第2の主面の微小な凹凸に対応した微小な凹凸が形成されていることが好ましい。

【0028】次に、本発明にかかる熱交換器用フィンの製造方法は、前記の熱交換器用フィンを製造する方法であって、反応チャンバ内に前記金属薄板を配置し、前記金属薄板の第1及び第2の主面に前記炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、ダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記金属薄板基材にその電圧値が-150V~-60Vの範囲にあるRFバイアス電圧を印加し、この状態で、フッ素含有ガスのプラズマを前記ダイヤモンド状カーボン層の表面に照射して、前記ダイヤモンド状カーボン層の上層部を、C-F結合を有するフッ素含有カーボン層に改質する工程を含むことを特徴とする。

【0029】更に、本発明にかかる熱交換器用フィンの製造方法は、前記の熱交換器用フィンを製造する方法であって、反応チャンバ内に前記金属薄板を配置し、炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、前記金属薄板の第1及び第2の主面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記金属薄板にその電圧値が-240V~-60Vの範囲にあるRFバイアス電圧を印加し、この状態で、炭化水素系ガスのプラズマ及びフッ素含有ガスのプラズマを原料にして、前記ダイヤモンド状カーボン層上にC-F結合を有するフッ素含有カーボン層を堆積形成する工程を含むことを特徴とする。

【0030】また前記構成においては、前記反応チャンバ内における炭化水素系ガスとフッ素含有ガスの分圧比率(フッ素含有ガスの分圧/炭化水素系ガスの分圧)を順次増加させて前記フッ素含有カーボン層の形成を行うことが好ましい。

【0031】また前記構成においては、前記フッ素含有カーボン層の形成終了時は前記反応チャンバ内をフッ素含有ガスのみとすることが好ましい。また前記構成においては、その表面に微小な凹凸が形成された金型により前記金属薄板をプレス加工して、前記金属薄板の第1及び第2の主面に微小な凹凸を転写形成した後、前記ダイヤモンド状カーボン層及びフッ素含有カーボン層の形成を行うことが好ましい。

【0032】また前記構成においては、前記金型は前記プレス加工時に前記金属薄板に貫通穴を形成するための打ち抜き加工部を有するものであることが好ましい。また前記構成においては、相対向する第1及び第2の側壁

にその内部にプラズマを導入するための第1の開口部及び第2の開口部がそれぞれ形成された反応チャンバ内の中間部に前記金属薄板を配置し、前記第1の開口部及び第2の開口部から導入される前記炭化水素系ガスのプラズマ及びフッ素含有ガスのプラズマを原料にして、前記金属薄板の第1及び第2の主面に同時に前記ダイヤモンド状カーボン層及びフッ素含有カーボン層を形成することが好ましい。

【0033】また前記構成においては、前記基材が加熱調理用器具のその表面にて調理が行われる金属製加熱板であることが好ましい。前記において、「ダイヤモンド状カーボン層(Diamond Like Carbon層:DLC層)」は、 $s\ p^3$ 混成軌道により炭素原子間が共有結合した結晶構造、すなわち、ダイヤモンド型構造を部分的に含むアモルファス状の硬質カーボン層を意味し、「フッ素含有カーボン層」は、ダイヤモンド状カーボン層内にフッ素原子をC-F結合により導入したものを意味する。

#### 【0034】

【作用】前記した本発明の基材表面被覆層の構成によれば、基材表面に形成されたダイヤモンド状カーボン層と、前記ダイヤモンド状カーボン層上に形成されたその最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が0.55以上である、C-F結合を有するフッ素含有カーボン層とからなるものであることにより、前記ダイヤモンド状カーボン層はその硬度が3000(マイクロピッカース硬度)以上と極めて硬質であり、この極めて硬質のダイヤモンド状カーボン層の表面に、フッ素をC-F結合化することにより含有させた、低表面エネルギーを有するフッ素含有カーボン層が形成されていることから、優れた撥水性能と高機械的強度を有する基材表面被覆層を得ることができる。特に、フッ素含有カーボン層の最表面においてフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が0.55以上であることにより、優れた撥水性能が長期にわたって維持される、耐久性のある撥水性表面となる。

【0035】また前記構成の好ましい例として、前記フッ素含有カーボン層の前記最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が0.9以下であると、フッ素含有カーボン層の最表面を高硬度に維持できる。

【0036】また前記構成の好ましい例として、前記フッ素含有カーボン層が、その前記ダイヤモンド状カーボン層との界面からその前記最表面に向かってフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が順次増加したものであると、フッ素含有カーボン層とダイヤモンド状カーボン層間の熱膨脹係数の差及び内部応力の相違を緩和することができ、撥水性能と高機械的強度をより一層向上させることができる。

【0037】また前記構成の好ましい例として、前記基材表面が微小な凹凸を有するものであり、前記フッ素含

有カーボン層の前記最表面にこの基材表面の微小な凹凸に対応した微小な凹凸が形成されていると、基材表面と水滴間の付着張力をより減少させることができ、撥水性能をより一層向上させることができる。

【0038】また前記構成の好ましい例として、前記基材がステンレス、アルミニウム、チタン、ニッケル及び銅から選ばれる少なくとも1つを主成分として構成された金属製基板であると、表面が優れた撥水性能と高機械的強度を有し、かつ熱伝導性に優れた基材となり、種々の機器の構成材料として有用なものとなる。

【0039】また前記構成の好ましい例として、前記ダイヤモンド状カーボン層の厚みが100～5000nmの範囲にあり、前記フッ素含有カーボン層の厚みが5～200nmの範囲にあると、基材、ダイヤモンド状カーボン層、及びフッ素含有カーボン層における重なる2つの層間の密着力を安定にでき、好ましい。

【0040】次に、前記した本発明の基材表面被覆層の形成方法によれば、炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、基材表面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記基材にその電圧値が-150V～-60Vの範囲にあるRFバイアス電圧を印加し、この状態で、フッ素含有ガスのプラズマを前記ダイヤモンド状カーボン層の表面に照射して、前記ダイヤモンド状カーボン層の上層部をC-F結合を有するフッ素含有カーボン層に改質することにより、前記の優れた撥水性能と高機械的強度を有し、これが長期にわたって維持される基材表面被覆層を再現性よく形成することができる。

【0041】また前記構成の好ましい例として、前記炭化水素系ガスのプラズマを、前記基材が配置され、前記基材表面への前記ダイヤモンド状カーボン層の形成が行われる反応チャンバ内に、前記炭化水素系ガスと、プラズマ発生室内にて発生させた不活性元素ガスのプラズマとを導入することにより発生させると、プラズマ発生室内に炭素の膜が付着せず、装置を安定稼働させる点で好ましい。

【0042】更に、前記した本発明の基材表面被覆層の形成方法によれば、炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、基材表面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記基材にその電圧値が-240V～-60Vの範囲にあるRFバイアス電圧を印加し、この状態で、炭化水素系ガスのプラズマ及びフッ素含有ガスのプラズマを原料にして、前記ダイヤモンド状カーボン層上に、C-F結合を有するフッ素含有カーボン層を堆積形成することにより、前記の優れた撥水性能と高機械的強度を有し、これが長期にわたって維持される基材表面被覆層を再現性よく、しかも高効率に形成することができる。

【0043】また、前記構成の好ましい例として、減圧状態に維持された反応反応チャンバ内で、前記ダイヤモンド状カーボン層及びフッ素含有カーボン層の形成を連続的に行うと、ダイヤモンド状カーボン層とフッ素含有

カーボン層間に酸素を含む仲介層が形成されることができなく、高機械的強度の基材表面被覆層を安定に形成することができる。

【0044】また、前記構成の好ましい例として、反応チャンバ内における炭化水素系ガスとフッ素含有ガスの分圧比率(フッ素含有ガスの分圧/炭化水素系ガスの分圧)を順次増加させて前記フッ素含有カーボン層の形成を行うと、前記のフッ素含有カーボン層とダイヤモンド状カーボン層間の熱膨脹係数の差及び内部応力の相違が緩和され、撥水性能と高機械的強度がより一層向上した基材表面被覆層を合理的に形成することができる。

【0045】また前記構成の好ましい例として、前記フッ素含有カーボン層の形成終了時は前記反応チャンバ内をフッ素含有ガスのみとすると、フッ素含有カーボン層の最表面にフッ素が効率良く取り込まれ、確実に、基材表面被覆層を優れた撥水性能を有するものに改質できる。

【0046】また前記構成の好ましい例として、前記基材表面が微小な凹凸を有するものであると、フッ素含有カーボン層の最表面にこの基材表面の微小な凹凸に対応した微小な凹凸が発現し、前記の撥水性能がより一層向上した基材表面被覆層を形成できる。

【0047】次に、本発明の熱交換器用フィンの構成によれば、その内部に冷媒が流れる伝熱管が、各々が複数の貫通穴を有する複数の金属薄板の互いに対応する位置にある貫通穴に挿入され、前記複数の金属薄板の隣接する2つの金属薄板間に空気が流動するための隙間が形成されてなる熱交換器用フィンにおいて、前記金属薄板の第1及び第2の正面にダイヤモンド状カーボン層が形成され、このダイヤモンド状カーボン層上にその最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が0.55以上である、C-F結合を有するフッ素含有カーボン層が形成されていることにより、前記金属薄板が前記の優れた撥水性能と高機械的強度を有し、これが長期にわたって維持される表面被覆層を有するものとなり、着霜することなく、空気が円滑に流動する熱交換器用フィンが得られる。また、前記表面被覆層が高熱伝導率を有するので、高熱伝達機能を有する熱交換器用フィンが得られる。

【0048】また前記構成の好ましい例として、前記フッ素含有カーボン層の前記最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が0.9以下であると、フッ素含有カーボン層の最表面が高硬度に維持され、極めて高い機械的強度を有するものとなる。

【0049】また前記構成の好ましい例として、前記フッ素含有カーボン層は、その前記ダイヤモンド状カーボン層との界面からその前記最表面に向かってフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が順次増加したものであると、前記表面被覆層の撥水性能と機械的強度をより一層向上させることができ、より高性能の熱交換器

11

用フィンを得ることができる。

【0050】また前記構成の好ましい例として、前記金属薄板の第1及び第2の主面は微小な凹凸を有するものであり、前記フッ素含有カーボン層の前記最表面にはこの金属薄板の第1及び第2の主面の微小な凹凸に対応した微小な凹凸が形成されていると、金属薄板はより優れた撥水性能を有するものとなり、より高性能の熱交換器用フィンを得ることができる。

【0051】次に、本発明の熱交換器用フィンの製造方法によれば、前記の熱交換器用フィンを製造する方法であって、反応チャンバ内に前記金属薄板を配置し、前記金属薄板の第1及び第2の主面に前記炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、ダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記金属薄板基材にその電圧値が-150V~-60Vの範囲にあるRFバイアス電圧を印加し、この状態で、フッ素含有ガスのプラズマを前記ダイヤモンド状カーボン層の表面に照射して、前記ダイヤモンド状カーボン層の上層部を、C-F結合を有するフッ素含有カーボン層に改質する工程を含むことにより、前記の着霜することなく、空気が円滑に流動し、しかも、高熱伝達機能を有する熱交換器用フィンを合理的に製造することができる。

【0052】更に、本発明にかかる熱交換器用フィンの製造方法によれば、前記の熱交換器用フィンを製造する方法であって、反応チャンバ内に前記金属薄板を配置し、炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、前記金属薄板の第1及び第2の主面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記金属薄板にその電圧値が-240V~-60Vの範囲にあるRFバイアス電圧を印加し、この状態で、炭化水素系ガスのプラズマ及びフッ素含有ガスのプラズマを原料にして、前記ダイヤモンド状カーボン層上にC-F結合を有するフッ素含有カーボン層を堆積形成する工程を含むことにより、前記の着霜することなく、空気が円滑に流動し、しかも、高熱伝達機能を有する熱交換器用フィンを合理的に製造することができる。

【0053】また前記構成の好ましい例として、前記反応チャンバ内における炭化水素系ガスとフッ素含有ガスの分圧比率(フッ素含有ガスの分圧/炭化水素系ガスの分圧)を順次増加させて前記フッ素含有カーボン層の形成を行うと、前記の金属薄板の表面被覆層の撥水性能と機械的強度がより一層向上した、より高性能の熱交換器用フィンを合理的に製造することができる。

【0054】また前記構成の好ましい例として、前記フッ素含有カーボン層の形成終了時は前記反応チャンバ内をフッ素含有ガスのみとすると、フッ素含有カーボン層の最表面にフッ素が効率良く取り込まれ、確実に、前記の表面被覆層が優れた撥水性能を有するものとなり、前記の着霜することなく、空気が円滑に流動し、しかも、高熱伝達機能を有する熱交換器用フィンを合理的かつ効

50

12

率良く製造することができる。

【0055】また前記構成の好ましい例として、その表面に微小な凹凸が形成された金型により前記金属薄板をプレス加工して、前記金属薄板の第1及び第2の主面に微小な凹凸を転写形成した後、前記ダイヤモンド状カーボン層及びフッ素含有カーボン層の形成を行うと、金属薄板の第1及び第2の主面の微小な凹凸を効率よく形成でき、前記のフッ素含有カーボン層の最表面に微小な凹凸が形成された、より優れた撥水性能を有する熱交換器用フィンを、効率良く製造することができる。

【0056】また前記構成の好ましい例として、前記金型が前記プレス加工時に前記金属薄板に貫通穴を形成するための打ち抜き加工部を有するものであると、金属薄板に前記伝熱管を挿入するため貫通穴を、前記プレス加工時に形成できるので、より一層製造効率を向上できる。

【0057】また前記構成の好ましい例として、相対向する第1及び第2の側壁にその内部にプラズマを導入するための第1の開口部及び第2の開口部がそれぞれ形成された反応チャンバ内の中間部に前記金属薄板を配置し、前記第1の開口部及び第2の開口部から導入される前記炭化水素系ガスのプラズマ及びフッ素含有ガスのプラズマを原料にして、前記金属薄板の第1及び第2の主面に同時に前記ダイヤモンド状カーボン層及びフッ素含有カーボン層を形成すると、短時間で金属薄板の第1及び第2の主面に前記の優れた撥水性能を有する表面被覆層を形成することができ、製造効率を向上できる。

【0058】また前記構成の好ましい例として、前記基材が加熱調理用器具のその表面にて調理が行われる金属製加熱板であると、金属製のヘラやシャクシを使用できる金属製加熱板を備えた加熱調理用器具を得ることができ。

【0059】

【実施例】以下に本発明の実施例を図に基づいて説明する。

(実施例1) 図1は本発明の実施例1による基板表面を被覆する表面被覆層の構成を示す断面図である。表面4に微小な凹凸を有する基板1表面に、ダイヤモンド状カーボン層(以下、DLC層と称す。)2と、C-F結合を有するフッ素含有カーボン層3とがこの順に積層され、フッ素含有カーボン層3の最表面5においてフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が0.55以上になっている。

【0060】図1の表面被覆層を形成する第1の形成方法を以下に説明する。図3はこの第1の形成方法に適用される処理装置の概略構成を示す図である。排気系21を接続した処理チャンバ(反応チャンバ)22には、プラズマ発生室23が付帯している。プラズマ発生室23には第1ガス導入系24からガスが供給されるとともにマイクロ波電力発生器25から2.45GHzのマイクロ波が供給される。

また、プラズマ発生室23の周囲に設置したソレノイドコイル26からの磁場とマイクロ波との相互作用により電子サイクロトロン共鳴(E C R)により、プラズマ発生室23にプラズマ27が発生する。処理チャンバ22には基板1が設置され、プラズマ発生室23からのプラズマ27が照射される。なお、基板1にはR F電源28からR Fバイアス電圧が供給されるようになっている。

【0061】基板1にステンレス鋼を用い、アルミナ粉体の吹き付け加工により、表面には中心線平均表面粗さが $2\mu\text{m}$ の微小な凹凸を形成している。第1ガス導入系24からArガスを導入し、基板1の上部には第2ガス導入系29を配置し、D L C層2の原料となるCH<sub>4</sub>ガスを導入する。Arガスは10scm、CH<sub>4</sub>ガスは20scmの流量で供給し、処理チャンバ22の圧力を $4 \times 10^{-4}$ Torrとした。マイクロ波電力発生器25から200Wのマイクロ波電力を投入し、ArのE C Rプラズマを発生させ、原料ガスのCH<sub>4</sub>ガスを分解合成して基板1上にD L C層2を形成する。

【0062】なお、基板1にはR F電源28からR Fバイアス電圧を供給している。図4は基板1の電位を示しており、R F電圧の印加により基板1には負の自己バイアス電圧が発生する。この際の平均の電位とアース電位の間の電圧V<sub>a</sub>をR Fバイアス電圧と呼んでいる。ここではR Fバイアス電圧を-120VとしてD L C層2の成膜を行った。膜厚は500nmとしている。D L C層2の硬度をマイクロビッカース硬度計で測定したところ3300であり、高硬度の薄膜であることを確認した。なお、前記においては、第2ガス導入系24からCH<sub>4</sub>ガスを導入して、Arガスのプラズマ発生によるエネルギーを受けて、処理チャンバ22内にてCH<sub>4</sub>ガスのプラズマを発生させるようにしたが、第1ガス導入系24から直接CH<sub>4</sub>ガスを導入して、プラズマ発生室23内にてCH<sub>4</sub>ガスのプラズマを発生させ、これを処理チャンバ(反応チャンバ)22内に導入するようにしても、同様の硬質D L C層2を得ることができる。ただし、この場合はプラズマ発生室23中に炭素膜が付着することとなり、これが装置の稼働効率を低下させる原因となる。

【0063】D L C層2を形成した後、第1ガス導入系24からCH<sub>4</sub>ガスのみを導入し、処理チャンバ22の圧力を $4 \times 10^{-4}$ Torrとしてフッ素を含有するプラズマを発生させ、D L C層2の表面に照射する。この際、第2ガス導入系29からのガス導入は行わない。基板1にR Fバイアス電圧を-100V印加し、プラズマを高エネルギー化して、これを基板上のD L C層2表面に照射し、その上層部を厚み20nmのフッ素含有カーボン層3に改質した。図5はこの様にしてプラズマ処理した改質表面(5)の撥水性能を水の接触角で評価した結果である。改質前のD L C層2のみでは接触角は約70°と低いが、上述のプラズマ処理を行うことにより速やかに接触角は上昇し、約125°で飽和し、撥水性の高い表面に改質されている。ここでR Fバイアス電圧を-100Vとしているが、他の種

々のR Fバイアス電圧を印加して同様のプラズマ照射を行っても改質表面の撥水特性は図5とよく似た結果が得られている。

【0064】図6は前記接觸角が経時的にどのように変化するかを調べてみた結果を示したもので、温度25°C、湿度45%の通常の環境下で1000時間以上の経時特性を調べた結果である。特性に次のような有意差が見られた。負のR Fバイアス電圧が0V、40Vでは接觸角の低下が見られているが、60V以上に増すことにより(R Fバイアス電圧が0V、-40Vでは接觸角の低下が見られているが、-60V以下にすることにより)、接觸角の経時変化はほとんど見られず、耐久性の高い撥水性表面となっている。このような撥水性表面をX線光電子分光法(X P S)で観察し、スペクトルを分析した結果が図7である。スペクトルにCF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>のピークが現れており、改質層にC-F結合が形成されていることが確認された。

【0065】図8はR Fバイアス電圧をパラメータとしてD L C層2をプラズマ処理した改質表面(5)における組成をX線光電子分光法(X P S)で分析した結果である。縦軸に組成としてフッ素原子数とカーボン原子数の比F/C値を示している。R Fバイアス電圧を増加するに従い、F/C値が上昇し、D L C層のフッ素化を促進している。図6の接觸角の経時特性で、負のR Fバイアス電圧を60V以上印加することにより(-60V以下のR Fバイアス電圧を印加することにより)経時変化のない撥水性表面が得られているが、図8の組成では、負のR Fバイアス電圧が60V(R Fバイアス電圧が-60V)でF/C値は0.55を示している。すなわち、改質表面の組成としてF/C値が0.55以上で耐久性に優れた撥水性表面が提供されることがここで判明した。

【0066】図9はR Fバイアス電圧をパラメータとして前記プラズマ処理した改質表面の硬度をマイクロビッカース硬度計で測定した結果である。プラズマ処理前、すなわちD L C層2の硬度は前述のごとく3300であり、負のR Fバイアス電圧が150V以下(R Fバイアス電圧が-150V以上)ではフッ素化処理を行っても硬度は変わっていないが、150Vを超えること(R Fバイアス電圧が-150Vより小さくなること)により硬度の低下が見られている。バイアス電圧-150Vで処理したときの最表面での組成は図7より0.9であることより、改質面にフッ素が多く入り込むことにより、D L C層2における強固なC同士の結合(C-C結合)を阻害したことに基づくものと考えられる。図10はR Fバイアス電圧をパラメータとしてプラズマ処理した際のD L C層2におけるエッチング深さを測定した結果である。負のR Fバイアス電圧の増加により、高エネルギー化されたイオンの影響でエッチング量が徐々に増しているが、負のR Fバイアス電圧を150Vよりも大きくなると(R Fバイアス電圧を-150Vより小さくすると)、そのエネルギーによりD

L C層2のエッティング量が急激に増加し、硬質層としてのDLC層2の薄膜化を招き、適当でない。このため、RFバイアス電圧は-60Vから-150Vの範囲内にあることが重要である。なお、このRFバイアス電圧-150Vは図9に示す改質表面の硬度の低下の見られる電圧と合致しており、改質表面へのフッ素の多量の含有が、硬度の低下とエッティング量の増大を招いたものと考えられる。

(実施例2) 図2は本願発明の実施例2による基板表面を被覆する表面被覆層の構成を示す断面図であり、図1と同一符号は同一または相当する部分を示し、3aはC-F結合を有するフッ素含有カーボン層である。このフッ素含有カーボン層3aはDLC層2の表面上に堆積形成されたもので、最表面5ではフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が0.55以上になっている。

【0067】次に、この図2に示す本実施例の表面被覆層の形成方法を以下に説明する。前記実施例1による形成方法と同じ図2の装置を用い、実施例1の形成方法と同様に処理チャンバ22内に、CH<sub>4</sub>ガスのプラズマをプラズマ発生室23にてArガスのプラズマを発生させることにより発生させ、厚み500nmのDLC層2を基板1の微小な凹凸を有する表面4上に形成する。そしてこの後、第2ガス導入系29からCH<sub>4</sub>ガスとCF<sub>4</sub>ガスの混合ガスを処理チャンバ22内に導入し、これらCH<sub>4</sub>ガスとCF<sub>4</sub>ガスのプラズマを発生させ、厚み50nmのフッ素含有カーボン層3をDLC層2の上に堆積形成する。この際、第1ガス導入系24からArガスを10sccm、第2ガス導入系29からCH<sub>4</sub>ガスを20sccm、CF<sub>4</sub>ガスを10sccmの流量で供給し、処理チャンバ22の圧力を4x10<sup>-4</sup>Torrとした。また、マイクロ波電力発生器25から200Wのマイクロ波電力を投入し、ArのECRプラズマを発生させ、原料ガスのCH<sub>4</sub>ガスとCF<sub>4</sub>ガスを分解合成して、これらガスのプラズマを発生させる。なお、第1ガス導入系24からプラズマ発生室23に直接CH<sub>4</sub>ガスとCF<sub>4</sub>ガスを導入し、これらガスのプラズマを発生させてフッ素含有カーボン層3を形成しても良い。

【0068】前記実施例1と同様に、本実施例においてもフッ素含有カーボン層3aの形成の際、基板1には負のRFバイアス電圧を印加しているが、この負のRFバイアス電圧の増加に伴い、フッ素含有カーボン層3(3a)はバイアス電圧によって高エネルギー化されたイオンの効果によってその硬度が増すこととなる。そして、フッ素含有カーボン層3表面の撥水性能は負のRFバイアス電圧を60V以上(RFバイアス電圧を-60V以下)にすることにより、その撥水性能の経時変化がほとんどないものとなり、耐久性のある撥水性表面を提供できる。本実施例の方法では、前記実施例1の方法のように、DLC層2の表面にプラズマを照射して、DLC層2の表面、すなわち、その上層部をフッ素含有カーボン層3に改質するのとは異なり、DLC層2の表面上にフッ素含有カーボン層3aを堆積形成するものである。従って、

前記実施例1の方法で見られたDLC層2のエッティング浸食は基本的には起こらない。しかし、負のRFバイアス電圧を240Vより大きくすると(RFバイアス電圧を-240Vより小さくすると)、イオンの高エネルギー化により、膜形成能と、既に得られた膜の被エッティング能がバランスてしまい、フッ素含有カーボン層3aの膜の堆積速度(成膜速度)が極めて小さくなってしまうので、適当でない。以上より、本実施例方法ではフッ素含有カーボン層3aの形成において、RFバイアス電圧は-60Vから-240Vの範囲にあることが好ましい。

【0069】なお、本実施例において、DLC層2の形成の後、基板1を大気中に戻し、再び減圧状態にしてフッ素含有カーボン層3aを形成すると、両層の界面に酸素を僅かに含む仲介層が形成され、この仲介層が形成されるとDLC層2とフッ素含有カーボン層3aとの付着性が悪くなり、表面被覆層の強度が低下する傾向となる。したがって、DLC層2の形成工程とフッ素含有カーボン層3aの形成工程の間で基板1を大気状態に戻すことなく、減圧状態にされた処理チャンバ22でDLC層2とフッ素含有カーボン層3aを連続的に形成するのが好ましい。

(実施例3) 本発明の実施例3による基板表面を被覆する表面被覆層について説明する。本実施例3の表面被覆層の構成は基本的には前記実施例2の表面被覆層のそれと同じであるが(図2参照)、C-F結合を有するフッ素含有カーボン層3aが、そのDLC層2との界面6からその最表面5に向かってF/C値が次第に増加し、最表面5においてF/C値が0.55以上になっているものである。このように、フッ素含有カーボン層3aにそのDLC層2との界面6からその最表面5に向かって含有されるフッ素原子の割合を増加させることにより、下層であるDLC層2との間の熱膨張係数の差や内部応力の相違が緩和され、表面被覆層の機械的強度がより一層向上する。

【0070】本実施例の表面被覆層の形成方法を以下に示す。前記実施例2のそれと同様にして、処理チャンバ22内に表面に微小な凹凸4を有する基板1を設置し、第1ガス導入系24からCH<sub>4</sub>ガスとCF<sub>4</sub>ガスを供給する。図11(a)のA期間に示すように、成膜当初は原料ガスをCH<sub>4</sub>ガスのみとしてそのプラズマを発生させ、基板1上にDLC層2を堆積形成する。この際、CH<sub>4</sub>ガスの流量を20sccmとして供給し、処理チャンバ22の圧力を4x10<sup>-4</sup>Torrにし、200Wのマイクロ波電力を投入し、基板1には負のRFバイアス電圧を120V印加してECRプラズマを発生させ、DLC層2を500nmの膜厚で形成した。この後、CH<sub>4</sub>ガスにCF<sub>4</sub>ガスを添加し、図11(a)のB期間に示すように、その分圧比率(分圧(CF<sub>4</sub>)/分圧(CH<sub>4</sub>))を順次増加させてフッ素含有カーボン層3aを200nmの膜厚で形成する。このフッ素含有カーボン層3aの形成の際、DLC層2の形成と同様に基板1には負のRFバ

17

イアス電圧を印加するが、負のR Fバイアス電圧の増加に伴い、フッ素含有カーボン層3 aはバイアス電圧によって高エネルギー化されたイオンの効果によりその硬度が増す。フッ素含有カーボン層3 aに基づく表面の撥水性能は負のR Fバイアス電圧が60V以上で経時変化のほとんどない耐久性のある撥水性能となる。しかし、負のR Fバイアス電圧を240 Vより大きくすると、前述のごとく、イオンの高エネルギー化により、膜形成能と、膜の被エッティング能がバランスするため、フッ素含有カーボン層3 aの堆積速度は極めて小さくなってしまう。以上より、分圧比率(分圧( $CF_4$ )/分圧( $CH_4$ ))を順次変化させて、そのDLC層2との界面6からその最表面5に向かって含有されるフッ素原子の割合が増加したフッ素含有カーボン層3 aを形成する場合においても、R Fバイアス電圧を-60Vから-240 Vの範囲にするのが好ましい。

【0071】なお、フッ素含有カーボン層3 aの形成に当たり、図11(b)のB期間に示すように分圧比率(分圧( $CF_4$ )/分圧( $CH_4$ ))を順次増加させ、層形成の終了時のC期間には $CF_4$ ガスのみとしてその最表面を改質することによっても、撥水性能の耐久性に優れたフッ素含有カーボン層3 aを形成することができる。なお、このように、フッ素含有カーボン層形成の最終工程で原料ガスを $CF_4$ ガスのみとした場合は、R Fバイアス電圧を-60Vから-240Vの範囲から-60Vから-150Vの範囲に変更することが適当である。なぜなら、 $CF_4$ のみのプラズマを照射する場合、-150Vを超えるとエッティング量が急激に増えるため、それまでに形成してきたフッ素含有カーボン層を浸食してしまう恐れがあるからである。

(実施例4) 図12は本発明の実施例4による熱交換器用フィンの構成を示す図であり、図12(a)は熱交換器用フィンの組立構成を示す斜視図、図12(b)はフィン用金属薄板の構成を示す図である。熱交換器用フィンは、冷媒を流す複数の伝熱管46が複数のホール部47が形成された複数のフィン用金属薄板41のホール部47に挿入されて組み立てられている。金属薄板41の両表面44には微小な凹凸が形成され、この両表面44上にDLC層42とC-F結合を有するフッ素含有カーボン層43が積層されている。ここで、フッ素含有カーボン層43の最表面45ではフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が0.55以上となっている。

【0072】本実施例の熱交換器用フィンの製造方法を以下に示す。図13に示すように、プレス用金型49,50でアルミより成る金属薄板41をプレス加工し、金属薄板41の表面に微小な凹凸を形成するとともに、複数の伝熱管46を挿入するためのホール部47を形成する。ここで、プレス用金型49,50はその表面に微小な凹凸を有するとともに、ホール部47を形成するための打ち抜き部48を有している。かかる金属薄板41のプレス加工により、その表面に微小な凹凸を有するフィン用金属薄板41を安価で大量に製作することができる。この後、複数の金属薄板41

10

18

の複数のホール部47の各々に伝熱管46を挿入して、熱交換器用フィンを組み立てる。

【0073】以上が熱交換器用フィンの基本的な組み立て工程であるが、本実施例では、組み立て前に、図3に示した処理装置を用いて、実施例1または実施例2の製造方法と同様にして、このアルミより成る金属薄板41の表面にDLC層42を形成し、この上にC-F結合を有するフッ素含有カーボン層43をDLC層42表面の改質によって、あるいはプラズマの堆積によって形成する。 $CF_4$ ガスのプラズマによりDLC層42表面を改質してフッ素含有カーボン層43を形成する場合はR Fバイアス電圧を-60Vから-150Vの範囲で印加することが望ましい。また、 $CH_4$ ガスと $CF_4$ ガスのプラズマによりフッ素含有カーボン層43を堆積形成する場合は、R Fバイアス電圧を-60Vから-240 Vの範囲で印加するとよい。これにより、最表面45におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)を0.55以上にして耐久性のある撥水性能を有し、かつ高硬度の撥水性表面を形成できる。

20

【0074】図14は図3に示されたものとは別の基材表面に表面被覆層を形成するための装置であり、処理チャンバ22に、これを挟んで対向配置した2つのプラズマ発生室23を接続し、各プラズマ発生室23におけるマイクロ波と磁場の相互作用によりECRプラズマが同時に発生するよう構成されたもので、処理チャンバ22の中央に配置されたフィン用金属薄板41の両表面にプラズマが同時に照射されるようになっている。フィン用金属薄板41にはR F電源28を接続させ、R Fバイアス電圧を印加する。かかる装置を用いれば、フィン用金属薄板41の両面に同時にDLC層42及びフッ素含有カーボン層43を形成できるので、熱交換器用フィン量産時における製造時間を短縮することができる。

30

(実施例5) 図15は本発明の実施例5による熱交換器用フィンのフィン用金属薄板の構成を示す断面図であり、図において、図12(a)と同一符号は同一または相当する部分を示し、43aはC-F結合を有するフッ素含有カーボン層である。このC-F結合を有するフッ素含有カーボン層3 aは、そのDLC層42との界面51からその最表面45に向かってF/C値が次第に増加し、最表面45においてF/C値が0.55以上になっているものである。このC-F結合を有するフッ素含有カーボン層3 aの形成方法は、実施例4と同様にしてフィン用金属薄板41を作製し、その表面に実施例3と同様の処理方法でDLC層42とフッ素含有カーボン層43aを形成する。また、このDLC層42とフッ素含有カーボン層43aの形成時、図14に示すような、プラズマ発生室23を2つ有する処理装置を用いることによりフィン用金属薄板41の両面にDLC層42とフッ素含有カーボン層43aを同時に形成できるので、製造効率を向上できる。

40

(実施例6) 本実施例6は本発明を調理用ホットプレートに適用した例である。図16は本実施例6による調理用

19

ホットプレートの構成を示す断面図であり、ヒータ66の上に本体67の支持部68を介してステンレス製加熱板61が配置されて、温度コントローラ部69によって加熱板61の温度制御がなされる。加熱板61の表面64には微小な凹凸が形成され、この表面上に DLC 層62 と C-F 結合を有するフッ素含有カーボン層63がこの順に積層されている。フッ素含有カーボン層63の最表面65はフッ素原子数とカーボン原子数の比 (F/C 値) が 0.55 以上になっている。ここで、加熱板61の表面に DLC 層62 と フッ素含有カーボン層63をこの順に積層して形成する方法は、前記実施例のそれと同様にして行われる。

【0075】このような本実施例のホットプレート用の加熱板61では、その表面に DLC 層62 と、最表面65のフッ素原子数とカーボン原子数の比 (F/C 値) が 0.55 以上である C-F 結合を有するフッ素含有カーボン層63 とがこの順に積層され、撥水性のみならず、撥油性も備えているため、水や油をよくはじくことができ、よごれが落ちやすくなる。また、DLC 层62 と フッ素含有カーボン層63 は高硬度であるので、従来のその表面がテフロン処理されたものでは使用できなかった、金製のヘラやシャクシを使用して調理を行うことができ、極めて便利なものとなる。

【0076】なお、前記実施例 1～6 では基板表面にアルミナ粉体を吹き付けて、表面に中心線平均表面粗さ (Ra) が  $2\mu\text{m}$  の微小な凹凸を形成したが、本発明では表面が平坦な基板を用いても、この表面に DLC 層と、その最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比 (F/C 値) が 0.55 以上である C-F 結合を有するフッ素含有カーボン層をこの順に積層した表面被覆層を形成することにより、優れた撥水性能が長期にわたって維持されるとともに、高機械的強度を有する表面を得ることができる。ただし、基板表面を中心線平均粗さ (Ra) が  $0.1\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$  の範囲にある微小な凹凸を有するものとすることにより、得られる基板表面被覆層の表面にもこの中心線平均粗さ (Ra) が  $0.1\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$  の範囲にある微小な凹凸に対応した微小な凹凸が形成されるので、基板表面が平坦である場合、すなわち、基板表面被覆層の表面が平坦である場合に比して、基板表面被覆層の表面と水滴間の付着張力がより一層減少し、撥水性能がより一層向上したものとなる。

【0077】また、前記実施例 1～6 では炭素を含む原料ガスとして  $\text{CH}_4$  ガスを用いたが、本発明ではこれに限定されず、 $\text{C}_2\text{H}_6$  ガス、 $\text{C}_3\text{H}_8$  ガス等の他の脂肪族炭化水素ガスや、 $\text{C}_6\text{H}_6$  (ベンゼン) ガス等の芳香族炭化水素ガスを原料ガスとして用いてもよい。

【0078】また、前記実施例 1～6 ではフッ素を含むガスとして  $\text{CF}_4$  ガスを用いたが、 $\text{CHF}_3$  ガス等の他の炭素系ガスや、 $\text{SF}_6$  ガスあるいは  $\text{NF}_3$  ガス等のフッ素を含むイオウ系ガスや窒素系ガスを用いても同様の効果を得ることができる。

20

【0079】また、前記実施例 1～6 ではステンレス製基板を用いる場合を説明したが、本発明はアルミニウム、チタン、ニッケル及び銅等のステンレス以外の他の金属をその主成分として構成された基板、または、プラスチック、ガラス等の金属以外の他の材料からなる基板を用いる場合にも適用することができる。

【0080】また、前記実施例 1～6 では表面被覆層を形成する基材として基板を用いる場合を説明したが、本発明は板状材だけでなく、棒状材、ブロック状材等の他の形状の基材を用いる場合にも適用することができる。

10 【0081】

【発明の効果】以上のように、本発明にかかる基材表面被覆層によれば、基材表面に形成されたダイヤモンド状カーボン層と、前記ダイヤモンド状カーボン層上に形成されたその最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比 (F/C 値) が 0.55 以上である、C-F 結合を有するフッ素含有カーボン層とからなるものとしたので、前記ダイヤモンド状カーボン層はその硬度が 3000 (マイクロビックアース硬度) 以上と極めて硬質であり、この極めて硬質のダイヤモンド状カーボン層の表面に、フッ素を C-F 結合化することにより含有させた、低表面エネルギーを有するフッ素含有カーボン層が形成されていることから、優れた撥水性能と高機械的強度を有する基材表面被覆層を得ることができ、特に、フッ素含有カーボン層の最表面においてフッ素原子数とカーボン原子数の比 (F/C 値) が 0.55 以上にしているので、優れた撥水性能を長期にわたって維持することができる。

【0082】次に、本発明にかかる基材表面被覆層の形成方法によれば、炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、基材表面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記基材にその電圧値が  $-150\text{ V} \sim -60\text{ V}$  の範囲にある RF バイアス電圧を印加し、この状態で、フッ素含有ガスのプラズマを前記ダイヤモンド状カーボン層の表面に照射して、前記ダイヤモンド状カーボン層の上層部を C-F 結合を有するフッ素含有カーボン層に改質するので、前記の優れた撥水性能と高機械的強度を有し、これが長期にわたって維持される基材表面被覆層を再現性よく、しかも高効率に形成することができる。

【0083】更に、本発明にかかる基材表面被覆層の形成方法によれば、炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、基材表面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記基材にその電圧値が  $-240\text{ V} \sim -60\text{ V}$  の範囲にある RF バイアス電圧を印加し、この状態で、炭化水素系ガスのプラズマ及びフッ素含有ガスのプラズマを原料にして、前記ダイヤモンド状カーボン層上に、C-F 結合を有するフッ素含有カーボン層を堆積形成するので、前記の優れた撥水性能と高機械的強度を有し、これが長期にわたって維持される基材表面被覆層を再現性よく、しかも高効率に形成することができる。

40 50 【0084】次に、本発明にかかる熱交換器用フィンに

21

よれば、その内部に冷媒が流れる伝熱管が、各々が複数の貫通穴を有する複数の金属薄板の互いに対応する位置にある貫通穴に挿入され、前記複数の金属薄板の隣接する2つの金属薄板間に空気が流動するための隙間が形成されてなる熱交換器用フィンにおいて、前記金属薄板の第1及び第2の主面にダイヤモンド状カーボン層が形成され、このダイヤモンド状カーボン層上にその最表面におけるフッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)が0.55以上である、C-F結合を有するフッ素含有カーボン層が形成されているので、前記金属薄板が前記の優れた撥水性能と高機械的強度を有し、これが長期にわたって維持される表面被覆層を有するものとなり、着霜することなく、空気が円滑に流動する熱交換器用フィンを得ることができる。また、前記表面被覆層が高熱伝導率を有するので、高熱伝達機能を有する熱交換器用フィンを得ることができる。

【0085】次に、本発明にかかる熱交換器用フィンの製造方法によれば、反応チャンバ内に前記金属薄板を配置し、前記金属薄板の第1及び第2の主面に前記炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、ダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記金属薄板基材にその電圧値が-150V~-60Vの範囲にあるRFバイアス電圧を印加し、この状態で、フッ素含有ガスのプラズマを前記ダイヤモンド状カーボン層の表面に照射して、前記ダイヤモンド状カーボン層の上層部を、C-F結合を有するフッ素含有カーボン層に改質する工程を含むものとしたので、前記の着霜することなく、空気が円滑に流動し、しかも、高熱伝達機能を有する熱交換器用フィンを合理的に製造することができる。

【0086】更に、本発明にかかる熱交換器用フィンの製造方法によれば、反応チャンバ内に前記金属薄板を配置し、炭化水素系ガスのプラズマを原料にして、前記金属薄板の第1及び第2の主面にダイヤモンド状カーボン層を堆積形成した後、前記金属薄板にその電圧値が-240V~-60Vの範囲にあるRFバイアス電圧を印加し、この状態で、炭化水素系ガスのプラズマ及びフッ素含有ガスのプラズマを原料にして、前記ダイヤモンド状カーボン層上にC-F結合を有するフッ素含有カーボン層を堆積形成する工程を含むものとしたので、前記の着霜することなく、空気が円滑に流動し、しかも、高熱伝達機能を有する熱交換器用フィンを合理的に製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1による基板表面を被覆する表面被覆層の構成を示す断面図である。

【図2】本発明の実施例1による基板表面を被覆する表面被覆層の構成を示す断面図である。

【図3】図1の表面被覆層の形成方法に適用される処理装置の概略構成図である。

【図4】図1の表面被覆層の形成時の基板電位(電圧) 50 22 処理チャンバ(反応チャンバ)

22

を示した図である。

【図5】図1の表面被覆層のプラズマ処理により表面改質されたフッ素含有カーボン層表面の撥水性能を水の接触角で評価した図である。

【図6】図1の表面被覆層のプラズマ処理により表面改質されたフッ素含有カーボン層表面の撥水性能の経時的变化を示した図である。

【図7】図1の表面被覆層のプラズマ処理により表面改質されたフッ素含有カーボン層表面をX線光電子分光法(XPS)で観察し、スペクトルを分析した結果を示した図である。

【図8】図1の表面被覆層のRFバイアス電圧をパラメータとしてプラズマ処理されたDLC層表面(フッ素含有カーボン層表面)のRFバイアス電圧と、フッ素原子数とカーボン原子数の比(F/C値)との関係を示した図である。

【図9】図1の表面被覆層のRFバイアス電圧をパラメータとしてプラズマ処理されたDLC層表面(フッ素含有カーボン層表面)のRFバイアス電圧と、硬度との関係を示した図である。

【図10】図1の表面被覆層のRFバイアス電圧をパラメータとしてプラズマ処理されたDLC層表面(フッ素含有カーボン層表面)のRFバイアス電圧と、エッチング深さとの関係を示した図である。

【図11】本発明の実施例3による基板表面を被覆する表面被覆層の形成工程における形成開始から形成終了までのCH<sub>4</sub>ガスとCF<sub>4</sub>ガスの供給量変化を示した図である。

【図12】本発明の実施例4による熱交換器用フィンの構成を示す図で、図12(a)は熱交換器用フィンの組立構成を示す斜視図、図12(b)はフィン用金属薄板の構成を示す図である。

【図13】本発明の実施例4による熱交換器用フィンの製造工程を示す図である。

【図14】図3の処理装置とは異なる構成からなる本発明の表面被覆層の形成方法に適用される処理装置の概略構成図である。

【図15】本発明の実施例5による熱交換器用フィンのフィン用金属薄板の構成を示す断面図である。

【図16】本発明の実施例6による調理用ホットプレートの構成を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 DLC層
- 3 C-F結合を有するフッ素含有カーボン層
- 3a C-F結合を有するフッ素含有カーボン層
- 4 基板表面
- 5 フッ素含有カーボン層の最表面
- 21 排気系
- 22 処理チャンバ(反応チャンバ)

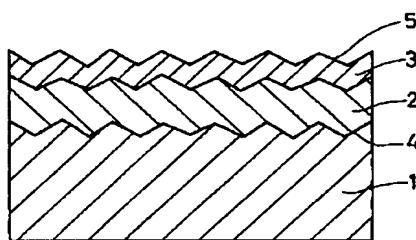
23

- 23 プラズマ発生室  
 24 第1ガス導入系  
 25 マイクロ波電力発生器  
 26 ソレノイドコイル  
 27 プラズマ  
 28 R F 電源  
 41 フィン用金属薄板  
 42 D L C 層  
 43, 43a C - F 結合を有するフッ素含有カーボン層  
 44 金属薄板の表面  
 45 フッ素含有カーボン層の最表面

24

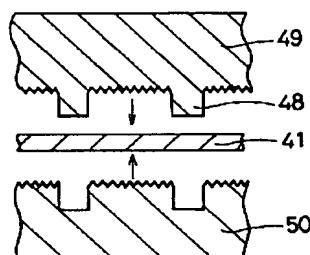
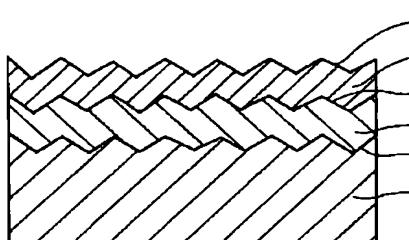
- 48 打ち抜き部  
 49, 50 プレス用金型  
 61 ステンレス製加熱板  
 62 D L C 層  
 63 C - F 結合を有するフッ素含有カーボン層  
 64 ステンレス製加熱板表面  
 65 フッ素含有カーボン層の最表面  
 66 ヒータ  
 67 本体  
 10 68 本体に形成されたステンレス製加熱板の支持部  
 69 温度コントローラ部

【図1】



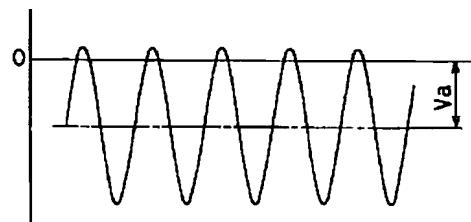
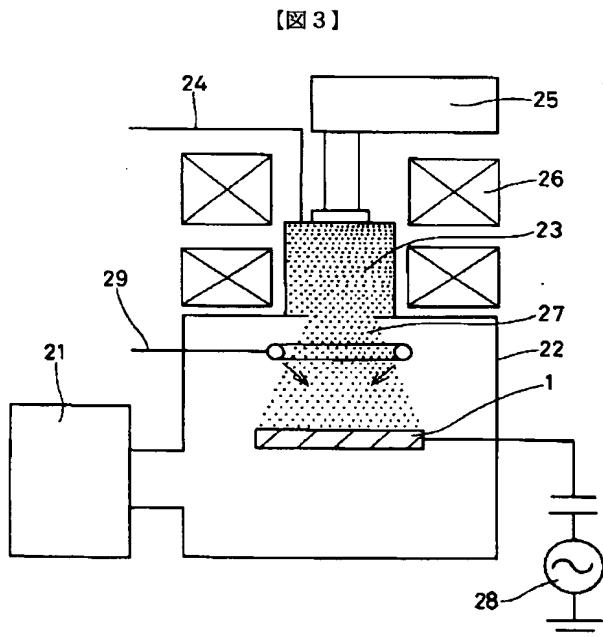
- 1 基板  
 2 D L C 層  
 3 C - F 結合を有するフッ素含有カーボン層  
 4 基板表面  
 5 フッ素含有カーボン層の最表面

【図2】

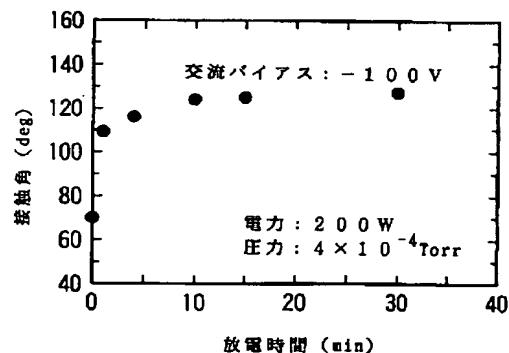


【図3】

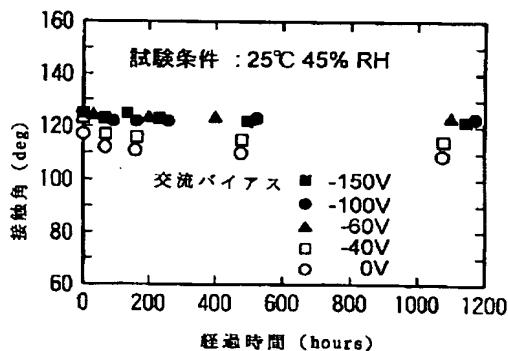
【図4】



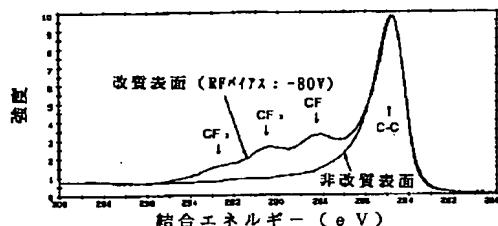
【図5】



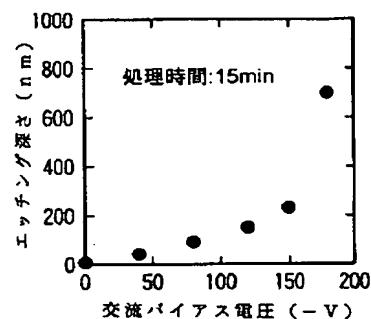
【図6】



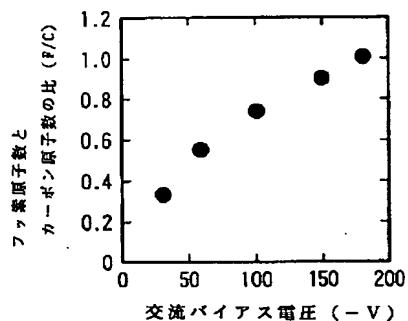
【図7】



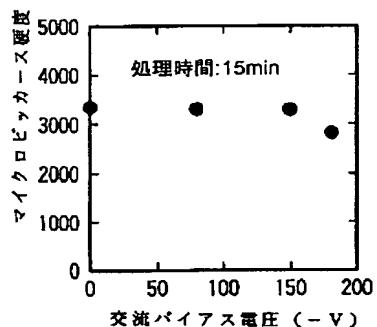
【図10】



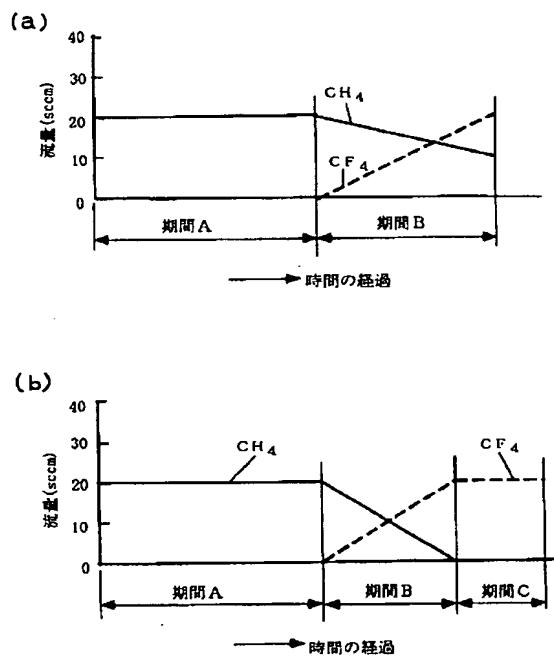
【図8】



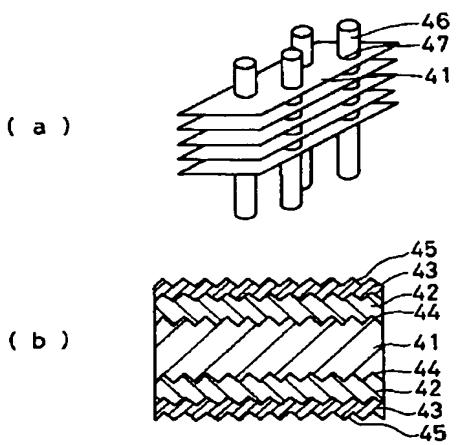
【図9】



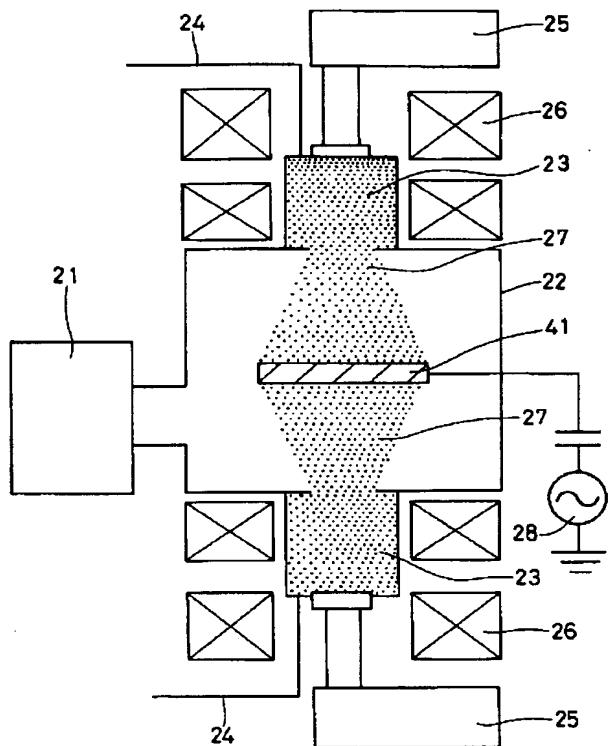
【図11】



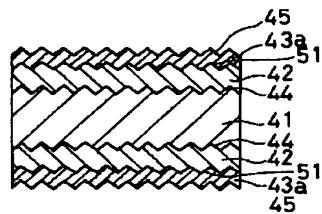
【図12】



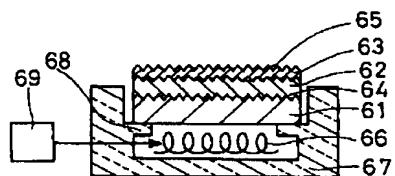
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

F 28 F 19/04

識別記号

府内整理番号

F I

F 28 F 19/04

技術表示箇所

A

(72) 発明者 塩川 晃

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内